Beitrag zur Kenntnis der Farbstoffe der Biphenylreihe.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

philosophischen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

von

Wilhelm Brandt

aus Düsseldorf.

MAYEN 1930.

Berichterstatter: Professor Dr. W. Dilthey.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Diese Arbeit wurde unternommen auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. W. Dilthey. Er hat sie stets aufs wärmste unterstützt. Ich bin ihm dafür zu großem Dank verpflichtet.

Inhaltsübersicht.

Theoretischer Teil. Seite:

A. Der Einfluß der Nitrogruppe auf die Eigenfarbe und die Salzfarbe in Chalkonen und Benzophenonderivaten. 1

B. Der Einfluß des Phenylrestes auf die Eigenfarbe und die Salzfarbe . . . . . .

I. in Chalkonen ‹Derivaten des Acetophenons› . . 2

II. in Derivaten des Benzophenons, ... 3

III. in Farbstoffen aus den Derivaten des Phenylbenzophenons. 8

C. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse. . . . 14

Experimenteller Teil. 15

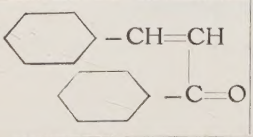
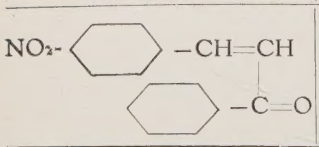
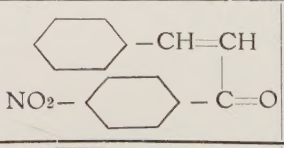
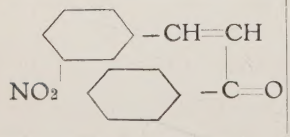
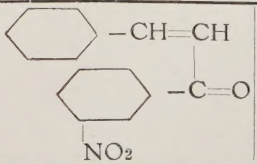
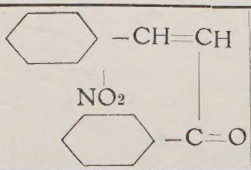
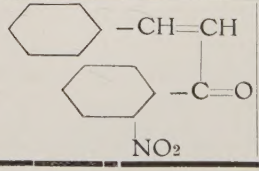
THEORETISCHER TEIL.

In dieser Arbeit soll der Einfluß festgestellt werden, den ein Biphenylrest anstatt eines Phenylrestes in Verbindungen ausübt in bezug auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften, hauptsächlich aber in bezug auf ihre Farbe. Zu diesem Zwecke wurden zwei homologe Reihen von Verbindungen miteinander verglichen, und zwar solche, die zum Typus des Diphenylketons und solche, die zum Typus des 4-Biphenyl-phenyl-ketons gehören. Dabei ergab sich die Gelegenheit, auch die Wirkung einer Nitrogruppe auf die Eigenfarbe und die Salzfarbe zu untersuchen.

A. Der Einfluß der Nitrogruppe auf die Eigenfarbe und Salzfarbe in Chalkonen und Benzophenonderivaten.

Wie W. Dilthey, L. Neuhaus und W. Schommer [1] gezeigt haben, hat eine Nitrogruppe, die in den Phenylrest der Ketonkomponente eines Chalkons eingeführt ist, auf die Halochromie einen entschieden bathochromen Effekt, während die Nitrogruppe auf der Aldehydseite eines Chalkons entweder gar keinen sichtbaren Einfluß ausübt oder sogar hypsochrom wirkt. Ueber diese Verhältnisse gibt die folgende Tabelle Auskunft.

Tabelle I.

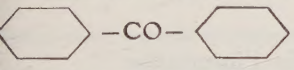
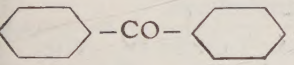
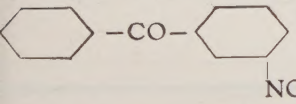
NO_2 in der Aldheydseite		NO_2 in der Ketonseite	
Formel	H_2SO_4 konz.	Formel	H_2SO_4 konz.
	grünstichig gelb		
	schwach [2] grünlich gelb		gelb-orange
	sehr schwach strohgelb		orangestichig gelb
	sehr schwach grünlich gelb		blaß-gelb [4]

1) J. pr. Ch. **123**, 235 (1929).
2) Gegenüber dem unsubstituierten Chalkon entschieden aufgehellt und farbschwächer.
3) Die Lösungsfarbe dunkelt nach und ist nach einiger Zeit tiefbraun.
4) Wie Chalkon, nur farbschwächer, wird mit der Zeit dunkler.

Es wäre nun denkbar, daß allgemein ein nitrierter Phenylkern, wenn er sich in Nachbarstellung zu einer C=O-Gruppe befindet, auf die Salzfarbe bathochrom wirkt. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn nitrierte Benzophenone — untersucht wurden m- und p-Nitrobenzophenon — lösen sich in konz. Schwefelsäure farblos oder ganz schwach farbig auf.

In der folgenden Tabelle II sind einige Benzophenonderivate mit Eigenfarbe und Salzfarbe zusammengestellt. Man sieht, es erzeugt hier die Nitrogruppe keinen bathochromen Effekt, ganz im Gegensatz zu dem Verhalten der Nitrogruppen, die in Chalkonen auf der Ketonseite stehen (vgl. Tabelle I).

Tabelle II.

Formel	Eigenfarbe	Farbe in konz. H_2SO_4
	farblos	fast farblos
	aus Wasser farblos aus Ligroin gelblich	farblos, beim Stehen grünlich
	fast farblos mit gelblichem Ton, der beim Liegen bräunlich wird	fast farblos, mit leicht grünlichem Ton, der langsam stärker wird

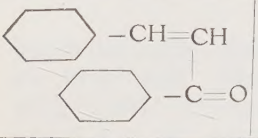
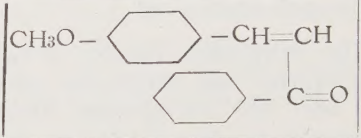
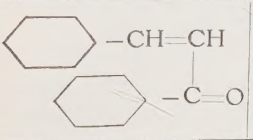
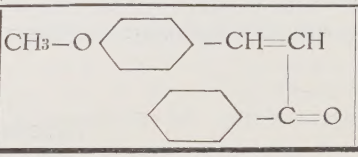
B. Der Einfluß des Phenylrestes auf Eigenfarbe und Salzfarbe

I. in Chalkonen (Derivaten des Acetophenons).

Hier soll nur von solchen Phenylkernen die Rede sein, die in direkter Bindung mit C-Atomen eines Benzolkerns stehen, sich also in Derivaten des Biphenyls vorfinden. Von W. Dilthey, E. Bach, H. Grütering und E. Hausdörfer[1]) war gezeigt worden, daß ein Phenylkern in p-Stellung eines Chalkons eine relativ kräftig bathochrome Wirkung hat, wie es die folgende Tabelle III zeigt.

1) J. pr. Ch. **117**, 327 (1927).

Tabelle III

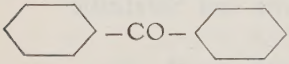
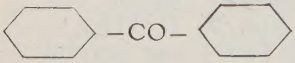
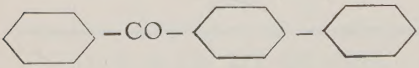
Formel	H_2SO_4 konz.	Formel	H_2SO_4 konz.
	grünstichig gelb		orange-gelb
	orange		rot

Es befindet sich hier der Phenylkern auf der Ketonseite des Chalkons — Chalkone mit Biphenylaldehyd sind noch nicht dargestellt —, und deshalb war es interessant zu untersuchen, wie die Einführung eines Phenylkerns in p-Stellung sich beim Benzophenon auswirken würde.

II. Der Einfluß des Phenylrestes auf die Eigenfarbe und Salzfarbe in Derivaten des Benzophenons.

Ueber diesen Einfluß orientiert die folgende Tabelle IV. Wie man sieht, ist durch Einführung eines Phenylrestes in das Benzophenon der erzielte Effekt ganz bedeutend im Gegensatz zu dem, den die Einführung einer Nitrogruppe bewirkt.

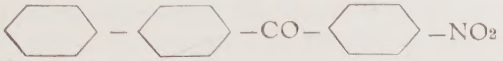
Tabelle IV

Formel	Eigenfarbe	Farbe in konz. H_2SO_4
	farblos	fast farblos
	aus Wasser farblos, aus Ligroin gelblich	farblos, beim Stehen grünlich
 [1]	farblos	beim Betupfen rot Lösung: orange (leicht rotstichig) mit grünlichem Ablauf.

1) G. Goldschmidt, M. 2,4337 (1881)

Es war daher zu erwarten, daß Farbstoffe aus Phenyl-benzophenon als Grundketon besonders kräftige Farbtöne aufweisen würden.

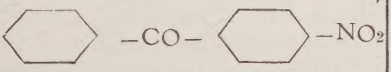
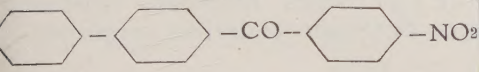
Als erstes Derivat dieses Grundketons wurde



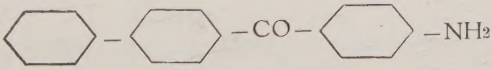
4'-Nitrophenyl-4-biphenyl-keton

durch Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf Biphenyl nach Friedel-Craft dargestellt. Es ist im Gegensatz zu p-Nitrobenzophenon, das in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht löslich ist, in Wasser völlig unlöslich. Seine Eigen- und Salzfarbe ist gegenüber dem Benzophenonderivat, wie zu erwarten, vertieft. Dies zeigt die folgende Uebersicht.

Tabelle V

Formel	Eigenfarbe	H_2SO_4 konz:
 [1]	aus Wasser farblos aus Ligroin gelblich	farblos, beim Stehen grünlich
	fast farblos (schwach gelblich)	beim Betupfen orange rot. Lösung: gelborange, beim Stehen gelb.

Durch Reduktion des Nitroketons wurde

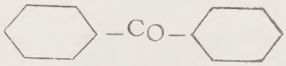
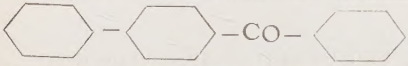


4'-Aminophenyl-4-biphenyl-keton

erhalten. Den bathochromen Einfluß des Phenylrestes in diesem Benzophenonderivat zeigt die folgende Gegenüberstellung:

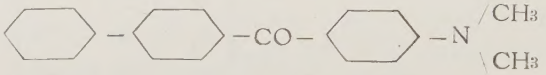
1) A. Basler, B, 16. 2717 (1883).

Tabelle VI

Formel	Eigenfarbe	H_2SO_4 konz:
 [1]	schwach gelblich	fast farblos, Kristalle werden bei der Berührung mit der Säure gelblich
	gelb	beim Betupfen orange Lösung: grünlich gelb

Das Biphenylderivat ist in Wasser völlig unlöslich, während p-Aminobenzophenon in heißem Wasser noch ziemlich löslich ist. Letzteres löst sich auch in verdünnter Salzsäure leicht, 4'-Aminophenyl-4-biphenyl-keton dagegen bildet mit konz. Salzsäure ein unlösliches Hydrochlorid, das durch Wasser leicht hydrolysiert wird. Man kann somit vermuten, daß die Basizität des p-Aminobenzophenons durch den Eintritt eines Phenylrestes in 4-Stellung geschwächt wird.

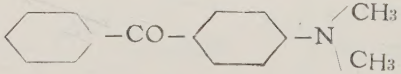
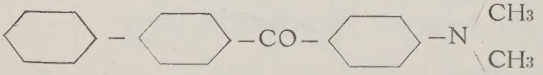
Eine weitere Farbvertiefung tritt ein, wenn im 4'-Aminophenyl-4-biphenyl-keton die Aminogruppe durch eine Dimethylaminogruppe ersetzt wird. In der folgenden Tabelle VII ist



4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenyl-keton,

das durch Einwirkung von p-Dimethylamino-benzoylchlorid auf Biphenyl nach der Friedel-Craftschen Reaktion erhalten worden war, mit seinem analogen Benzophenonderivat verglichen.

Tabelle VII

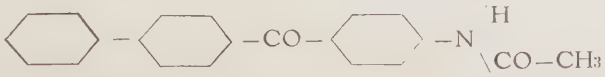
Formel	Eigenfarbe	H_2SO_4 konz.
	farblos	fast farblos (ganz schwach grünlich gelb)
	intensiv gelb	gelb (orangestichig)

1) O. Doebner, A. **210**, 270 (1881).

Durch die Dimethylaminogruppe ist also bei dem gelben Biphenylderivat die Eigenfarbe im Vergleich zum farblosen Grundketon (vgl. Tabelle IV) augenfällig vertieft worden, dagegen ist die Halochromie fast dieselbe geblieben. Dies steht im Einklang mit der allgemeinen Regel, daß durch überschüssige Säure der optische Einfluß eines Auxochroms (NH_2 oder $N(CH_3)_2$) infolge von Salzbildung ausgeschaltet wird, und deshalb die Halochromie derartiger Aminoketone derjenigen des auxochromfreien Ketons entspricht.

Merkwürdig ist, daß 4'-Aminophenyl-4-biphenyl-keton (Schmp. 202°) erheblich höher schmilzt als die ihm entsprechende Dimethylamino-Verbindung (Schmp. 126°). Um sicher zu gehen, daß wirklich diese beiden Biphenylverbindungen vorlagen, wurden von beiden einige Derivate dargestellt.

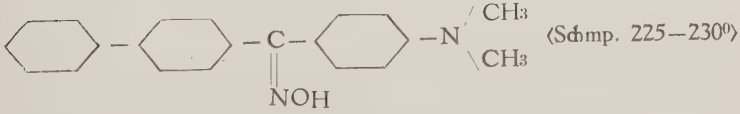
Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wurde 4'-Aminophenyl-4-biphenyl-keton in das Acetylderivat überführt.



Dieser farblose Körper zeigt ebenso wie das freie Aminoketon, aus dem er gewonnen wurde, mit konz. Schwefelsäure grünlich gelbe Halochromie, da wohl gleichzeitig mit der Salzbildung Entacetylierung eintritt.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und festem Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung gelang es, sowohl von dem freien Aminoketon als auch von dem dimethylierten Amionoketon farblose Oxime zu erhalten,

in konz. H_2SO_4 ganz schwach gelb (ohne Ablauf)

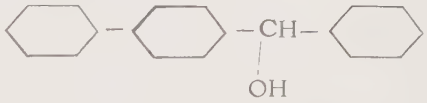


in Konz. H_2SO_4, schwach gelb (ohne Ablauf)

die bei der Rückspaltung mit konz. Salzsäure wieder die Ausgangsaminoketone mit denselben Schmelzpunkten lieferten. Beide Oxime sind unlöslich in Natronlauge, jedoch löslich in konz. Salzsäure.

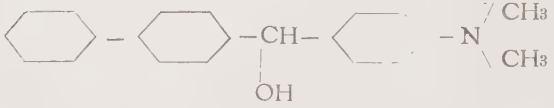
Zur Klärung der oben erwähnten Schmelzpunktanomalie wurde ferner sowohl im 4'-Aminophenyl-4-biphenyl-keton, als auch im 4'-Dimethylamino-4-biphenyl-keton die Ketongruppe mit Zink-

staub und Natronlauge in alkoholischer Lösung zur sekundären Alkoholgruppe reduziert. Die auf diesem Wege erhaltenen beiden Carbinole,



(Schmp. 186°)

in konz. H_2SO_4: violett (rotstichig), wird beim Stehen blau.

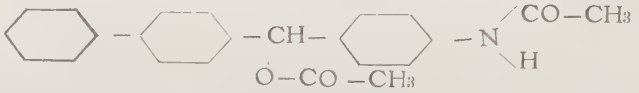


(Schm. 138°)

in konz. H_2SO_4: violett (blaustichig), wird beim Stehen grünblau.

färben sich schon an der Luft durch Säuredämpfe rot und bilden mit Säuren rote Lösungen.

Vom 4'-Aminophenyl-4-biphenyl-carbinol wurde ein Diacetylderivat dargestellt,

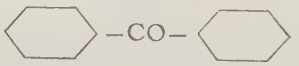
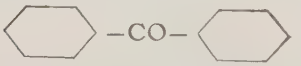


in konz. H_2SO_4: violett (rotstichig), wird beim Stehen blau.

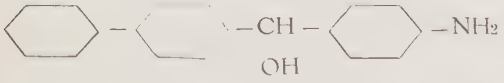
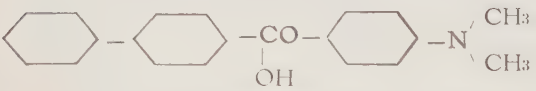
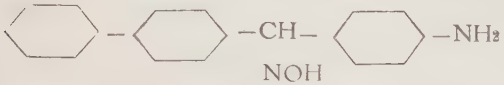
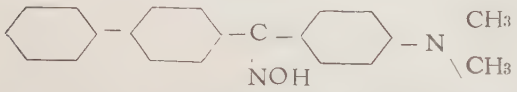
das, wie zu erwarten, dieselbe Halochromie wie das Ausgangscarbinol zeigt.

In der folgenden Tabelle sind die Aminoketone mit den Dimethylaminoketonen und die sich von beiden ableitenden Carbinole und Oxime auf ihre Schmelzpunkte hin miteinander verglichen.

Tabelle VIII

Formel	Schmelzpunkt
 [1]	124°
	90°
[2]	202°
	126°

1) O. Doebner, A. 210, 268 (1881).
1) O. Doebner, A. **210**, 268 (1881).

Formel	Schmelzpunkt
	186°
	138°
	182—183°
	225—230°

Man sieht, daß nur das Oxim des dimethylierten Körpers höher schmilzt als dasjenige des freien Aminoketons, während die Grundketone selbst, und ihre Carbinole der Tatsache, daß oft in derselben Reihe Körper mit Dimethylaminogruppen höher schmelzen als solche mit einfachen Aminogruppen, nicht folgen, sondern gerade umgekehrtes Verhalten zeigen.

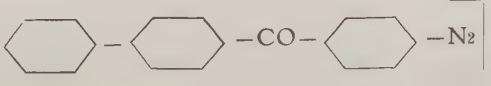
Uebrigens hat diese Anomalie der Schmelzpunkte ihr Analogon in der Benzophenonreihe, denn auch p-Aminobenzophenon schmilzt höher als p-Dimethylaminobenzophenon (siehe Tabelle VIII).

III. Farbstoffe aus Derivaten des Phenylbenzophenons.

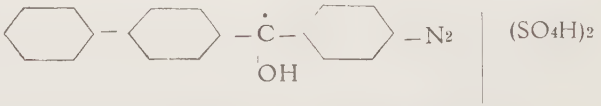
4'-Aminophenyl-4-biphenyl-keton und 4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenyl-keton sind als Ausgangsprodukte für Farbstoffe brauchbar, ersteres für Azofarbstoffe, letzteres für Triphenylmethanfarbstoffe. Es war zu erwarten, daß diese Farbstoffe, da sie einen Biphenylrest enthielten, ebenso wie die vorangehend aufgeführten Verbindungen einen kräftigeren Farbton aufweisen würden als die analogen Verbindungen, die nur einen Phenylrest enthielten.

a) Darstellung eines Azofarbstoffes.

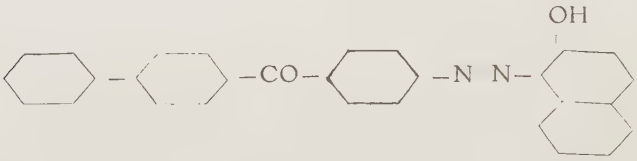
Zur Herstellung von Azofarbstoffen wurde das Hydrochlorid des 4'-Aminophenyl-4-biphenyl-ketons diazotiert. Das Diazoniumsalz



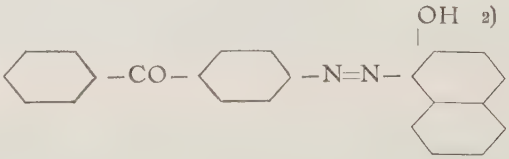
kristallisiert mit 1 Mol Kristallwasser und ist gelb. Es zeichnet sich im Gegensatz zum allgemeinen Verhalten von Diazoniumchloriden durch große Beständigkeit aus. Es läßt sich z. B. in wässeriger Lösung auf eine Temperatur über 40° erwärmen und zersetzt sich in der Flamme zwar rasch, aber gefahrlos. Ferner ist es selbst in Wasser von 30 bis 40° noch schwer löslich, so daß man, um 1 g Diazoniumchlorid in Lösung zu bringen, mehr als 1 l Wasser benötigt. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe[1]), wobei es sich jedenfalls um eine Salzbildung an der CO-Gruppe handelt:



Das Kupplungsprodukt des Diazoniumchlorids mit β-Naphtol:



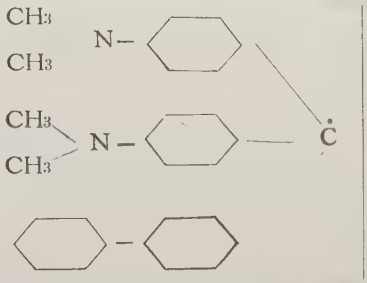
Eigenfarbe: rotorange in konz. H_2SO_4: violett ist unlöslich in Natronlauge und Alkohol, während der entsprechende Azofarbstoff der Benzophenonreihe:



Eigenfarbe: orangerot in konz. H_2SO_4: schmutzig blau in Alkohol löslich ist.

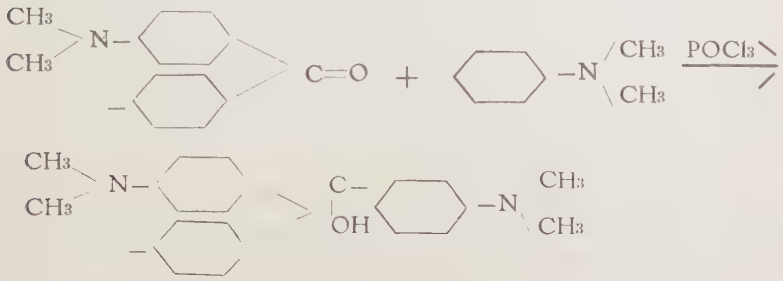
b) Darstellung eines Triphenylmethanfarbstoffes.

Biphenylgrün:



1) Die Farbe ist rot (orangestichig) und blasst beim Stehen stark ab.
2) H. A. Torkey and C. W. Porter: Am. Soc. **33**, 57 (1911)

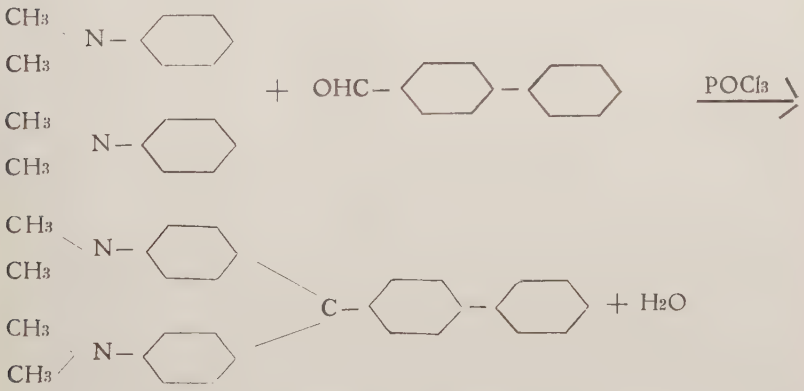
Durch Kondensation des 4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenylketons mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid als Kondensationsmittel wurde eine Carbinolbase erhalten, die der eines phenylierten Malachitgrüns entspricht:



Carbinolbase des Biphenylgrüns.

Merkwürdigerweise entsteht bei dieser Kondensation die erwartete Carbinolbase nur zum Teil, während ein anderer Teil des Reaktionsproduktes als die zugehörige Leukobase identifiziert wurde. Es muß also während der Kondensation gleichzeitig eine Reduktion eines Teiles der Carbinolbase vor sich gegangen sein, wofür eine Erklärung fehlt. Durch Oxydation mit Bleidioxyd ließ sich die Leukobase in die Farbbase überführen.

Auch auf einem anderen Wege konnte die Leukobase erhalten werden, nämlich durch Kondensation von Biphenylaldehyd mit Dimethylanilin unter Mitwirkung von Phosphoroxychlorid als Kondensationsmittel:



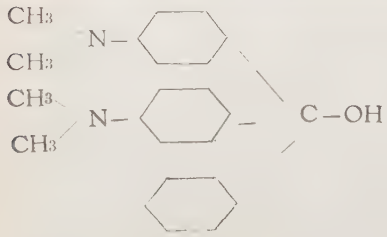
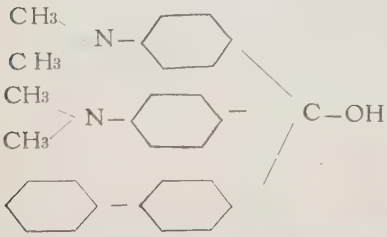
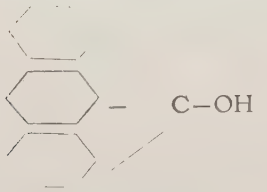
Leukobase des Biphenylgrüns.

Diese Reaktion verläuft fast quantitativ und eignet sich deshalb am besten zur Darstellung der Leukobase des Biphenylgrüns, das aus ihr wieder durch Oxydation mit Bleidioxyd erhalten wird. Die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Leukobasen er-

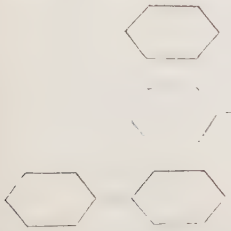
wiesen sich als identisch. Diese Tatsache stellt die Struktur des Biphenylgrüns sicher.

Aus der folgenden Tabelle IX ersieht man wieder den bathochromen Einfluß eines Biphenylrestes an Stelle eines Phenylrestes. Die verschiedenen Farbabstufungen, die entstehen, wenn man die Lösungen des Biphenylgrüns und des Malachitgrüns in konzentrierter Schwefelsäure verschieden stark verdünnt, rühren her vom Auftreten des drei-, dann zwei- und zuletzt einsäurigen Salzes: in konzentrierter Schwefelsäure bildet sich das dreisäurige Salz, in sehr verdünnter Lösung das einsäurige Salz.

Tabelle IX

 Carbinolbase des Malachitgrüns	in konz H_2SO_4: gelb. Beim Verdünnen: zunächst orangerot, dann blau-grün.
 Carbinolbase des Biphenylgrüns	in konz. H_2SO_4: blaustichig violett. Beim Verdünnen: zunächst rot, dann grün.
 Triphenylcarbinol [1]	in konz H_2SO_4: goldgelb.

1) F. Kehrmann, B. 34, 3815 (1901).



Biphenyl-diphenyl-carbinol [1]

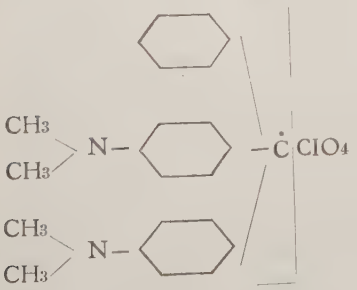
in konz H_2SO_4: orange rot

Schon auf Seite 6 wurde darauf hingewiesen, daß der Körper dessen Auxochrome alle durch Salzbildung optisch einflußlos geworden sind, dieselbe Halochromie zeigen müsse wie der auxochromfreie Körper. Wie nun Tabelle IX zeigt, ist dies bei Malachitgrün auch der Fall. Seine Halochromie ist dieselbe wie die des Triphenylcarbinols. Merkwürdigerweise weicht das Biphenylgrün von dieser Regel ab, denn seine Halochromie ist von der des Biphenyl-diphenyl-carbinols weit verschieden. Auf solche Ausnahmen von der Regel hat W. Dilthey [2] schon mehrfach hingewiesen.

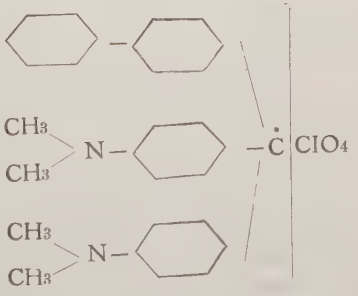
Vergleich der Perchlorate des Malachitgrüns und Biphenylgrüns.

Einer eingehenden Untersuchung wurde das Perchlorat des Biphenylgrüns unterzogen. Dieses Salz wurde dargestellt, indem die benzolische Lösung der Carbinolbase des Biphenylgrüns mit 25prozentiger Ueberchlorsäure geschüttelt und das ausgefallene Perchlorat aus Eisessig und Wasser umkristallisiert wurde. Die Analyse des in grünen Nadeln kristallisierenden Farbsalzes ergab, daß das Perchlorat des Biphenylgrüns wie fast alle Perchlorate von Triphenylmethanfarbstoffen wasserfrei kristallisiert.[3]

Um das Perchlorat des Biphenylgrüns mit dem des Malachitgrüns zu vergleichen, wurde das Verhalten beider Salze in verschiedenen Lösungen verfolgt.



Malachitgrün-perchlorat [4]



Biphenylgrün-perchlorat.

1) W. Schlenk, A. **368**, 298 (1909)
2) W. Dilthey, J. pr. Ch. **117**, 345 (1927).
3) „ „ B. **62**, 1837 (1929).
4) „ „ B. **62**, 1873 (1929).

Ueber das Verhalten der beiden Perchlorate gibt die folgende Tabelle X Aufschluß:

Tabelle X.

Verdünnung	Malachitgrün	Biphenylgrün
I 1/100 000 Mol Perchlorat in 500 ccm Wasser	Farbe: blaugrün	Farbe grün
II 1/10 000 000 Mol Perchlorat in 300 ccm Wasser	Farbe: ganz schwach blau-grün Die Lösung bleibt klar.	Farbe: nahezu farblos, in dicker Schicht grünlich. Die Lösung trübt sich nach dreitägigem Stehen.

Aus diesen Versuchen ging hervor, daß eine Lösung des Biphenylgrüns tiefer farbig ist als eine Lösung des Malachitgrüns. Dagegen ist die Basizität des Biphenylgrüns geringer als die des Malachitgrüns, denn beim Vergleich von äquimolekularen, gleich großen Mengen beider Farbstofflösungen zeigt sich, daß die Lösung des Biphenylgrüns schon nahezu farblos ist, wenn die des Malachitgrüns noch eine Blaugrün-Färbung zeigt. Wenn man annimmt, daß die Farbe einer Lösung von den Farbstoffionen getragen wird, so reicht beim Biphenylgrün eine geringere Menge Wasser aus, um die Bildung von Farbstoffionen durch Hydrolyse zurückzudrängen, als beim Malachitgrün. Diese Aussage wird bestätigt durch folgenden Befund: Nach dreitägigem Stehen hatte sich die extrem verdünnte Lösung des Biphenylgrüns (siehe II in der Tabelle dieser Seite durch Ausscheidung der Carbinolbase getrübt. Auf Zusatz von wenigen Tropfen Ueberchlorsäure verschwand die Trübung wieder infolge Zurückdrängung der Hydrolyse. Die Lösung des Malachitgrüns war nach dreitägigem Stehen klar geblieben.

Es gelang leider nicht, andere Salze als das Perchlorat des Biphenylgrüns in grobkristallinem Zustand zu erhalten. So konnte das Chlorid des Biphenylgrüns nur als mikrokristallines Pulver mit starkem rotbraunem Oberflächenglanz hergestellt werden, indem eine Farbstofflösung, die durch Oxydation der Leukobase bereitet worden war, mit Kochsalz ausgesalzen wurde. Das Chlorid des Biphenylgrüns geht mit intensiv grüner Farbe in Lösung, aus der verschiedene Proben von Wolle, Baumwolle, Seide und Acetatseide angefärbt wurden. Das Biphenylgrün überbietet wohl das Malachitgrün an Intensität der Farbe auf der Faser, ist aber gegen Alkali und Licht nicht weniger empfindlich als das Malachitgrün selbst, was durch Versuche am gefärbten Material erwiesen wurde.

Zusammenfassung.

Die vergleichenden Tabellen zeigen, daß im Benzophenon

1. eine Nitrogruppe in p-Stellung keinen bathochromen Einfluß auf die Eigenfarbe und Salzfarbe ausübt;
2. ein Phenylrest dagegen in p-Stellung einen entschieden bathochromen Einfluß auf die Eigenfarbe und Salzfarbe ausübt.

Dieser bathochrome Einfluß des Phenylrestes macht sich bemerkbar in allen untersuchten Derivaten des Benzophenons, besonders aber in den aus ihnen hergestellten Farbstoffen. Es wurden dargestellt:

a) ein Azofarbstoff,

b) der Triphenylmethanfarbstoff „Biphenylgrün".

EXPERIMENTELLER TEIL.

4'-Nitrophenyl-4-biphenyl-keton.

Zu 10 g Biphenyl (1 Mol) und 10 g p-Nitrobenzoylchlorid (1 Mol), die sich in der Kälte in 100 ccm Schwefelkohlenstoff lösten, wurden 50 g feingepulvertes Aluminiumchlorid in 5 bis 6 Portionen gegeben. Es entwickelte sich lebhaft Chlorwasserstoff und allmählich schied sich ein dunkelroter Brei ab. Nach etwa 2½-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad war die Chlorwasserstoffentwicklung beendet. Der Schwefelkohlenstoff wurde dann soweit als möglich abgedampft, der Kolbeninhalt in Eiswasser zersetzt und mit Salzsäure soweit versetzt, bis das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd wieder in Lösung gegangen war. Der zurückbleibende Niederschlag wurde mit reichlichen Mengen Benzol mehrmals ausgekocht und diese hierauf eingeengt, bis das Reaktionsprodukt auskristallisierte. Das Nitroketon wurde in Benzo gelöst, mit Ligroin gefällt und so in weißen Kristallen erhalten, die bei 164° schmolzen und mit konzentrierter Schwefelsäure gelborange Halochromie zeigten. Die Ausbeute an diesem aus Benzol gefälltem, reinem Produkt betrug 18 g = 86% der Theorie.

0,1269 g Einwaage gaben: 0,3491 g CO_2 und 0,0501 g H_2O.
0,2581 g Einwaage gaben: 10,6 ccm N bei 23° und 760,5 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{13}O_3N$ (M. G. = 303,10):	Gefunden:
C 75,22%	75,03%
H 4,32%	4,41%
N 4,61%	4,74%.

4'-Aminophenyl-4-biphenyl-keton.

20 g des 4'-Nitrophenyl-4-biphenyl-ketons wurden in heißem Eisessig gelöst und zu einer Reduktionsflüssigkeit gegeben. Diese bestand aus 140 ccm Eisessig, in dem 50 g zerriebenes Zinn-2-chlorid unter mehrstündigem Einleiten von Chlorwasserstoff gelöst worden waren. Als beide Flüssigkeiten zueinander gegeben wurden, trat heftige Reaktion ein, das Gemisch färbte sich dunkelrot und wurde zum Teil fest. Es wurde noch eine Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Reduktion beendet war. Der Eisessig wurde zum Teil abgedampft und die übrigbleibende Lösung in Wasser gegossen, wobei das gelbliche Zinndoppelsalz als feiner Niederschlag ausfiel, der beim Erwärmen sich zusammenballte, so daß er sich filtrieren ließ. Er wurde getrocknet, fein verrieben und solange mit 37%iger Natronlauge in der Schüttelmaschine geschüttelt — etwa 12 Stunden lang —, bis beim Veraschen einer Probe kein Zinnoxyd mehr zurückblieb. Das entzinnte Produkt wurde getrocknet und mit reichlichen Mengen Benzol ausgekocht, aus denen beim Einengen das Aminoketon ausfiel. Es wurde aus Alkohol umkristallisiert und in gelben Kristallen erhalten, die bei 202° schmolzen und in konzentrierter Schwe-

felsäure grünlich gelbe Halochromie zeigten. Die Ausbeute an reinem Aminoketon betrug 11 g = 61% der Theorie.
0,1338 g Einwaage gaben: 0,4083 g CO_2 und 0,0688 g H_2O.
0,1222 g Einwaage gaben 5,55 ccm N bei 22,5° und 765 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{15}ON$ (M. G. = 273,12):	Gefunden:
C 83,48%	83,22%
H 5,53%	5,75%
N 5,13%	5,28%

Hydrochlorid des 4'-Aminophenyl-4-biphenyl-ketons.

Da dieses Salz in Wasser schwer löslich ist und durch Hydrolyse teilweise Zersetzung erleidet, wurde es auf folgende Weise dargestellt:

2 g Aminoketon wurden fein gepulvert und mit etwas Salzsäure zu einem dicken Brei verrührt. Dieser wurde vorsichtig mit etwa 100 ccm rauchender Salzsäure verdünnt, so daß sich eine gleichmäßige Suspension des Aminoketons bildete, die unter ständigem Umschütteln etwa ¼ Stunde lang bis zum Sieden erhitzt wurde. Es hatte sich dann das weiße Hydrochlorid gebildet, das durch einen Goochtiegel filtriert und wieder in Alkohol gelöst wurde. Aus dieser Lösung wurden beim Fällen mit Aether 2 g Hydrochlorid erhalten, das bei 218° schmolz und beim Kochen mit Wasser wieder zum freien Amin hydrolysiert wurde.
0,0832 g Einwaage gaben 0,0378 g AgCl.

Berechnet für $C_{19}H_{16}ONCl$ (M. G. = 309,59):	Gefunden:
Cl 11,45%	11,24%.

Acetylderivat des 4'-Aminophenyl-4-biphenyl-ketons.

5 g Aminoketon wurden in 30 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und hierzu wurde etwas geschmolzenes Natriumacetat gegeben. Die Lösung wurde 2 Stunden lang in einem Kölbchen mit Steigrohr zum Sieden erhitzt, und, als sie erkaltet war, in ein Becherglas mit Wasser gegossen, das eine Nacht über ruhig stehen blieb. Am anderen Tag war das Essigsäureanhydrid zersetzt und am Boden des Glases befand sich ein schmieriger Niederschlag, der zur Reinigung in Alkohol gelöst und mehrmals mit Tierkohle erhitzt wurde. Es gelang so, 4 g Acetylderivat = 69% der Theorie in weißen Kristallen zu erhalten, die bei 204° schmolzen und mit konzentrierter Schwefelsäure grünlich gelbe Halochromie zeigten.
0,1342 g Einwaage gaben: 0,3930 g CO_2 und 0,0674 g H_2O.
0,1132 g Einwaage gaben: 4,2 ccm N bei 21° und 775 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{17}O_2N$ (M. G. = 315,14):	Gefunden:
C 79,97%	79,87%
H 5,43%	5,62%
N 4,44%	4,39%.

Oxim des 4'-Aminophenyl-4-biphenyl-ketons.

0,5 g Aminoketon wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 2 g festem Kaliumhydroxyd 9 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt, wobei im Laufe der Zeit ein weißer Niederschlag ausfiel. Die Reaktion war beendet, als die Lösung fast farblos war und beim Verdünnen einer Probe mit Wasser kein gelbes Aminoketon, sondern ein weißer Niederschlag sich bildete. Die erkaltete Lösung wurde in 100 ccm Wasser gegossen und das ausgefallene Produkt aus Benzol umkristallisiert. Das Oxim schmolz bei 182 bis 183°, war in Natronlauge unlöslich, in konzentrierter Salzsäure jedoch löslich und färbte sich mit konzentrierter Schwefelsäure ganz schwach gelb. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 0,35 g = 66% der Theorie.

0,1306 g Einwaage gaben: 0,3777 g CO_2 und 0,0642 g H_2O.
0,0502 g Einwaage gaben: 4,2 ccm N bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{16}ON_2$ (M. G. = 288,14):	Gefunden:
C 79,13%	78,87%
H 5,59%	5,50%
N 9,72%	9,74%.

Etwa 0,5 g Oxim wurden in 20 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und 6 Stunden lang erhitzt. Die Lösung wurde alkalisch gemacht, und das ausgefallene Produkt aus Alkohol umkristallisiert. Es wurden gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 202,5° erhalten, die nach dem Mischschmelzpunkt zu schließen mit denen des Aminoketons identisch waren.

4'-Aminophenyl-4-biphenyl-carbinol.

3,5 g Aminoketon wurden zusammen mit 200 ccm Methylalkohol, 20 g Zinkstaub und 20 g festem Natriumhydroxyd 6 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung wurde filtriert und der Rückstand mehrmals mit viel Methylalkohol ausgezogen, aus dem beim Zusatz von Wasser das Carbinol in weißen Nadeln ausfiel, welche bei 186° schmolzen, und mit konz. Schwefelsäure zuerst violette, nach einiger Zeit blaue Halochromie zeigten. Die Ausbeute an Carbinol, das mit Säuren, wie z. B. Eisessig, rote Salze bildete, betrug 3 g = 85 % der Theorie.

0,1138 g Einwaage gaben: 0,3460 g CO_2 und 0,0656 H_2O.
0,2158 g Einwaage gaben: 8,75 ccm N bei 18° und 762 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{17}ON$ (M. G. = 275,14):	Gefunden:
C 82,87%	82,92%
H 6,22%	6,45%
N 5,09%	4,77%.

Diacetylderivat des 4'-Aminophenyl-4-biphenyl-carbinols.

2 g Aminocarbinol wurden in 30 ccm Essigsäureanhydrid mit etwas geschmolzenem Natriumacetat 5 Stunden lang erhitzt. Die

erkaltete Lösung wurde in Wasser gegossen und eine Nacht über stehen gelassen. Während dieser Zeit hatte sich ein schmieriger Niederschlag gebildet, der in alkoholischer Lösung mehrmals mit Tierkohle gereinigt und so in weißen Kristallen erhalten wurde, die bei langsamem Erhitzen von Zimmertemperatur an bei 157° schmolzen und in konz. Schwefelsäure violette Halochromie zeigten (beim Stehen blau).

0,1616 g Einwaage gaben: 0,4542 g CO_2 und 0,0846 g H_2O

Berechnet für $C_{23}H_{21}O_3N$ (M. G. = 359,17):	Gefunden:
C 76,84%	76,66%
H 5,89%	5,85%.

Diazoniumchlorid-hydrat des 4'-Aminophenyl-4-biphenyl-ketons.

2 g salzsaures Aminoketon, das in 300 ccm Salzsäure suspendiert war, wurde mit 700 ccm Wasser verdünnt. Während diese Suspension unter ständigem Rühren mit einem Rührwerk langsam diazotiert wurde, bildete sich ein Niederschlag von feinen, seidenglänzenden Kristallen. Um sie von dem unter Umständen undiazotierten Produkt zu trennen, wurde diese Lösung auf 30 bis 40° erwärmt, wobei fast alles in Lösung ging. Die Lösung wurde filtriert, und aus dem Filtrat fiel in der Kälte das Diazoniumchlorid aus, das sich, in wenig Alkohol gelöst, bei Zugabe von Aether in hellgelben Kristallen abschied. Die Ausbeute an diesem reinen Produkt betrug 0,6 g = 27% der Theorie. Das Diazoniumchlorid ist ziemlich beständig und schwer löslich in Wasser. Es schmolz bei 120° unter Zersetzung beim Eintauchen des Schmelzpunktröhrchens in die heiße Schwefelsäure, während beim Erhitzen einer Probe von Zimmertemperatur an langsame Sinterung und Zersetzung ohne bestimmten Schmelzpunkt eintrat. Das Diazoniumchlorid kristallisiert mit 1 Mol Kristallwasser, das es beim Trocknen im Hochvakuum bei Zimmertemperatur verliert, wobei es dunkler wird. Halochromie: rot (orangestichig), beim Stehen blasser.

0,0836 g Einwaage gaben: 0,2074 g CO_2 und 0,0340 g H_2O.

0,1670 g Einwaage gaben: 12,1 ccm N bei 16° und 757 mm.

0,0868 g verloren beim Trocknen im Hochvakuum: 0,0042 g H_2O

Beim Stehen im offenen Gefäß hatte die getrocknete Substanz nach einer Nacht wieder um 0,0042 g an Gewicht zugenommen.

Berechnet für $C_{19}H_{13}ON_2Cl + H_2O$ (M. G. = 338,59):	Gefunden:
C 67,34%	67,66%
H 4,46%	4,45%
N 8,27%	8,52%
H_2O 5,32%	4,84%.

Azofarbstoff aus voranstehend beschriebener Diazoverbindung und β-Naphthol.

2 g salzsaures Amin wurden in 300 ccm konz. Salzsäure suspendiert und mit 1 l Wasser verdünnt, und unter ständigem Schüt-

teln langsam diazotiert. Als die Diazotierung beendet war, wurde die Lösung auf etwa 35° erwärmt, filtriert, und langsam in eine alkalische Lösung von β-Naphthol gegossen, wobei der Farbstoff in roten Flocken ausfiel. Durch Umkristallisation des Rohproduktes aus Benzol wurden 0,8 g = 29% der Theorie roter Azofarbstoff erhalten, der bei 209° schmolz und in Alkohol und Natronlauge unlöslich war.

0,0754 g Einwaage gaben: 0,2240 g CO_2 und 0,0340 g H_2O.
0,0608 g Einwaage gaben: 3,2 ccm N bei 12° und 755 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{20}O_2N_2$ (M. G. = 428,17):	Gefunden:
C 81,28%	81,02%
H 4,70%	5,04%
N 6,54%	6,42%.

Diazoniumperbromid des 4'-Aminophenyl-4-biphenyl-ketons.

Die frische, eiskalte Lösung von 1 g Diazoniumchlorid wurde unter Eiskühlung solange mit der Lösung von 1,5 ccm Brom in 15 ccm 25%iger Bromkalilösung versetzt, bis keine Fällung mehr eintrat. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen, wobei das Perbromid als ein braunes Pulver erhalten wurde, das nach dem Trocknen stark nach Brom roch. Die Ausbeute betrug 1,3 g = 83% der Theorie.

Der Schmelzpunkt ist nicht angebbar, da der Zersetzungspunkt ganz von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängt.

0,1217 g Einwaage gaben: 0,1273 g AgBr.

Berechnet für $C_{19}H_{13}ON_2Br_3$ (M. G. = 524,87):	Gefunden:
Br 45,68%	44,52%.

4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenyl-keton.

Bei der Methylierung des Aminoketons mit Dimethylsulfat erhält man ein Gemisch von mono- und dimethyliertem Amin. Die Reindarstellung des dimethylierten Amins gelang dabei nicht. Außerdem ist der Weg zu diesem Körper über die zu ihm führenden Zwischenstufen sehr langwierig, so daß nach einer einfacheren Methode zu seiner Darstellung gesucht wurde.

Nach verschiedenen Versuchen ergab sich folgende Darstellungsweise als die beste: 60 g Biphenyl und 60 g p-Dimethylaminobenzoylchlorid[1]) wurden in 500 g Nitrobenzol gelöst, und hierzu wurden 150 g feingepulvertes Aluminiumchlorid im Verlauf von 2 Stunden unter ständigem Schütteln gegeben. Alsdann wurde die rotbraune Lösung noch eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung beendet war. Die erkaltete Lösung wurde in Eiswasser gegossen, und als das Nitrobenzol durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf entfernt war, erstarrte das zurückbleibende Oel allmählich zu einem grünschwarzen Kuchen. Dieser wurde auf Filtrierpapier abgepreßt, im Mörser fein verrieben und mit 1 l Ligroin 2 Stunden lang aus-

[1]) W. Michler, B. **9**, 400 (1876)

gekocht. Dabei ging ein Teil des Produktes in Lösung, während die Schmieren beim Filtrieren zurückblieben. Auch beim Erkalten des Filtrats schieden sich an den Wänden des Gefäßes weitere Schmieren ab, von denen das gelbgefärbte Ligroin abgegossen und dann in eine Kältemischung gebracht wurde. Hier schied sich das Reaktionsprodukt in hellgelben Kristallen aus, die aus Alkohol umkristallisiert wurden und bei 126° schmolzen. Die Ausbeute an reinem Produkt, das in konz. Schwefelsäure gelbe Halochromie zeigte, betrug 35 g = 25% der Theorie.

0,1090 g Einwaage gaben: 0,3339 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.
0,0868 g Einwaage gaben: 3,5 ccm N bei 17° und 753 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{19}ON$ (M. G. = 301,15):	Gefunden:
C 83,68%	83,55%
H 6,36%	6,36%
N 4,65%	4,70%.

Pikrat der Dimethylaminobase.

Gleiche Mengen kalt gesättigter alkoholischer Lösungen von Pikrinsäure und 4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenyl-keton wurden zusammengegeben und erwärmt. Dabei fiel das Pikrat fast quantitativ aus. Es wurde aus Alkohol umkristallisiert und bildete hellbraune Nadeln, die bei 155 bis 157° schmolzen unter Zersetzung.

0,0973 g Einwaage gaben: 0,2192 g CO_2 und 0,0365 g H_2O.
0,1040 g Einwaage gaben: 9,7 ccm N bei 18° und 746 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{22}O_8N_4$ (M. G. = 530,21):	Gefunden:
C 61,11%	61,43%
H 4,18%	4,20%
N 10,57%	10,74%.

Oxim der Dimethylaminobase.

1 g des 4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenyl-ketons wurde in Alkohol gelöst und mit den erkalteten Lösungen von 2 g salzsaurem Hydroxylamin in 2 ccm Wasser und 2 g Kaliumhydroxyd in 2 ccm Wasser versetzt. 7 Stunden lang wurde dieses Gemisch auf dem Wasserbad erhitzt, wobei im Laufe der Zeit ein weißer Niederschlag ausfiel. Die Reaktion war beendet, als die Lösung fast farblos war und beim Verdünnen einer Probe kein gelber, sondern ein weißer Niederschlag ausfiel. Dann wurde aus der ganzen Lösung das Oxim mit Wasser gefällt, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol weiße Kristalle bildete, die unter Zersetzung zwischen 225 und 230° schmolzen, wobei der Schmelzpunkt von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängt. Die Ausbeute an reinem Produkt, das in Natronlauge unlöslich, in konz. Salzsäure jedoch löslich ist, betrug 0,6 g = 60% der Theorie.

0,0484 g Einwaage gaben: 0,1412 g CO_2 und 0,0280 g H_2O.
0,0569 g Einwaage gaben: 4,2 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{20}ON_2$ (M. G. = 316,17):	Gefunden:
C 79,70%	79,56%
H 6,37%	6,47%
N 8,86%	8,67%.

Das Oxim wurde ebenso wie dasjenige des 4'-Aminophenyl-4-biphenyl-ketons zum Keton gespalten. Das Produkt, welches bei dieser Rückspaltung erhalten wurde, war gelb und mit 4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenyl-keton identisch, was aus dem Mischschmelzpunkt hervorging.

4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenyl-carbinol.

5 g Dimethylaminobase wurden in 100 ccm Methylalkohol gelöst und mit 10 g festem Natriumhydroxyd und 10 g Zinkstaub versetzt. Die Mischung wurde solange erhitzt, bis sich bei einer Probe die blaue Halochromie mit konz. Schwefelsäure nicht mehr vertiefte. Als nach 5 Stunden die Reduktion beendet war, wurde die Lösung filtriert und der Rückstand noch mehrmals mit Methylalkohol ausgezogen. Aus den vereinigten Auszügen fiel beim Verdünnen mit Wasser das Reaktionsprodukt in weißen Flocken aus, die aus Ligroin umkristallisiert, mit konz. Schwefelsäure zuerst violette, dann blaue Halochromie zeigten und bei 138° schmolzen. Die Ausbeute an reinem Carbinol, das mit verdünnten Säuren rote Salze bildete, betrug 4,5 g = 89% der Theorie.

0,1212 g Einwaage gaben: 0,3706 g CO_2 und 0,0784 g H_2O.
0,1330 g Einwaage gaben: 5,25 ccm N bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{21}ON$ (M. G. = 303,17):	Gefunden:
C 83,12%	83,39%
H 6,98%	7,23%
N 4,62%	4,59%.

Biphenylgrün.

4-Biphenyl-di-(4'-dimethylaminophenyl)-carbinol. (Carbinolbase des Biphenylgrüns).

1. Darstellung der Carbinolbase des Biphenylgrüns durch Kondensation von 4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenyl-keton mit Dimethylanilin.

Eine Mischung von 15 g Dimethylanilin, 3,5 g 4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenyl-keton und 10 g Phosphoroxychlorid wurde 8 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbad in einem Kolben mit Steigrohr erhitzt. Die Lösung wurde bald dunkelgrün und erstarrte beim Erkalten zu einer zähflüssigen Schmiere. Diese wurde mit heißem Wasser in einen größeren Kolben gespült und dann alkalisch gemacht, wobei sie sich wieder entfärbte. Als das Dimethylanilin restlos mit Wasserdampf abgeblasen worden war, blieb ein schmutziggelbes Produkt zurück, das aus Benzol umkristallisiert wurde. Die einheitlich aussehenden, weißen Kristalle

erwiesen sich als ein Gemenge zweier Produkte, von denen das eine in Aether unlöslich, das andere in Aether löslich war. Der in Aether lösliche Teil wurde als Carbinolbase identifiziert, während der andere Teil als die zugehörige Leukobase, nämlich 4-Biphenyl-di-(4'-dimethylaminophenyl)-methan, identifiziert wurde. Es muß also im Reaktionsgemisch eine teilweise Reduktion der Carbinolbase zur Leukobase stattgefunden haben. Die Menge der isolierten Leukobase betrug über 50% der erwarteten Carbinolbase. Rein dargestellt wurde die Farbbase auf diesem Wege nicht, jedoch war das aus ihr dargestellte Perchlorat mit dem Perchlorat der Farbbase, die auf anderem Wege[1]) dargestellt wurde, identisch.

2. Darstellung der Carbinolbase durch Oxydation von 4-Biphenyl-di-(4'-dimethylaminophenyl)-methan.

19 g reine Leukobase[2]) wurden in 100 ccm 2 n-Salzsäure gelöst und mit 1000 ccm Wasser verdünnt. Unter Eiskühlung und Turbinieren wurden hierzu im Verlaufe von einer Stunde 11 g Bleidioxyd in 150 ccm Wasser gegeben. Die grüne Lösung wurde, als die Oxydation beendet war, solange mit einer Lösung von Natriumsulfat in Wasser versetzt, bis keine Fällung von Bleisulfat mehr eintrat, und dann filtriert. Das Filtrat wurde in der Kälte mit soviel Ammoniak versetzt, bis es eben entfärbt war und die Carbinolbase in schwach grün gefärbten Flocken ausfiel. Diese wurden sofort mehrmals ausgeäthert. Die vereinigten Aetherauszüge wurden mit Chlorcalcium getrocknet, eingeengt, und der Rest des Aethers wurde im Vakuum verdunstet. Es hinterblieb ein schwach grün gefärbtes Produkt, das, in Ligroin von 40 bis 50° gelöst, geringe Schmieren zurückließ. Von diesen wurde das Ligroin abgegossen, aus dem in einer Kältemischung die Carbinolbase allmählich ausfiel als ein weißes, feinkristallines Pulver, das schon durch die Säuredämpfe der Luft sich grün färbte. Besonders gegen Alkalien war es sehr empfindlich, denn es färbte sich mit ihnen beim Erwärmen braun. Die Ausbeute des aus Ligroin umkristallisierten Produktes betrug 16 g = 81% der Theorie. Der Schmelzpunkt lag bei 145°, und die Halochromie in konz. Schwefelsäure war violett.

0,1126 g Einwaage gaben: 0,3404 g CO_2 und 0,0750 g H_2O.
0,1018 g Einwaage gaben: 6,0 ccm N bei 20° und 757 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{30}ON_2$ (M. G. = 422,25):	Gefunden:
C 82,42%	82,45%
H 7,16%	7,45%
N 6,63%	6,84%.

Perchlorat des Biphenylgrüns.

8 g Carbinolbase wurden in Benzol gelöst und mit 25%iger Ueberchlorsäure ausgeschüttelt. Dabei fiel eine dunkelgrüne

[1]) s. die folgende 2. Darstellungsweise
[2]) s. S. 23.

Schmiere aus, die sich zusammenballte, und, im Exsikkator getrocknet, rot wurde. Aber schon beim Anhauchen, Befeuchten mit Wasser usw. färbte sie sich wieder grün infolge Hydrolyse der Ueberchlorsäure, die von den Dimethylaminogruppen getragen wird. Das trockene Präparat, zur Reinigung etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbad mit Aether und einigen Tropfen Alkohol gekocht, verlor hierbei seine Schmieren und wurde feinpulverig. Um es umzukristallisieren, wurde es in 500 ccm Eisessig in der Hitze gelöst, mit 1 l Wasser verdünnt und nochmals zur klaren Lösung aufgekocht. Nach einer Nacht hatte sich das Perchlorat in grünen, schillernden Kristallen abgeschieden, die abfiltriert und mit Aether gewaschen wurden. Die Ausbeute des reinen Perchlorats, das bei 222° unter Zersetzung schmolz und sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löste, betrug 3,5 g = 38% der Theorie.

0,1274 g Einwaage gaben: 0,3232 g CO_2 und 0,0692 g H_2O.
0,1498 g Einwaage gaben: 7,1 ccm N bei 18° und 752 mm.
0,0726 g Einwaage gaben: 0,0208 g AgCl.

Berechnet für $C_{29}H_{29}O_4N_2Cl$ (M. G. = 504,70):	Gefunden:
C 68,95%	69,19%
H 5,79%	6,07%
N 5,55%	5,50%
Cl 7,02%	7,08%

Dieses Perchlorat ist demnach ein wasserfreies Salz.

Chlorid des Biphenylgrüns.

11 g Leukobase wurden in 62 ccm 2 n-Salzsäure gelöst und, wie Seite 22 beschrieben, mit 6,4 g Bleidioxyd oxydiert. Es wurde so 1 l grüne Farbstofflösung erhalten, aus der beim Aussalzen mit Kochsalz der Farbstoff in grünen Flocken ausfiel. Das erhaltene Produkt war fast kochsalzfrei. Es gelang leider nicht, den Farbstoff grobkristallin zu erhalten, sondern nur als ein feinkristallines Pulver, das starken rotbraunen Oberflächenglanz besitzt. Es ist leicht löslich in Alkohol, Wasser, Aceton und Essigester und bildet damit intensiv grüne Lösungen.

4-Biphenyl-di-(4'-dimethylaminophenyl)-methan. (Leukobase des Biphenylgrüns.)

1. Darstellung durch Reduktion des 4'-Biphenyl-di-(4'-dimethylaminophenyl)-carbinols.

2 g des auf S. 21 beschriebenen, aus 4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenyl-keton und Dimethylanilin erhaltenen Rohprodukts, das sowohl Carbinolbase als auch schon Leukobase enthält, wurden in 60 ccm Eisessig gelöst. Zu der kochenden Lösung wurde in kleinen Portionen Zinkstaub gegeben, bis die grüne Lösung nahezu entfärbt war. Sie wurde dann filtriert und aus ihr die

Leukobase mit Wasser gefällt. Diese wurde abfiltriert, getrocknet und gründlich mit Aether ausgewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und Benzol wurden weiße Kristalle erhalten, die mit konz. Schwefelsäure keine Halochromie mehr zeigten und bei 191° schmolzen. Die Ausbeute des in Benzol und Ligroin leicht löslichen, in Alkohol und Aether unlöslichen Produkts war fast quantitativ.

0,0985 g Einwaage gaben: 0,3086 g CO_2 und 0,0680 g H_2O
0,1096 g Einwaage gaben: 6,65 ccm N bei 20° und 755 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{30}N_2$ (M. G. = 406,25):	Gefunden:
C 85,66%	85,45%
H 7,44%	7,72%
N 6,89%	7,02%

2. Darstellung durch Kondensation von Biphenylaldehyd mit Dimethylanilin.

5 g Biphenylaldehyd wurden in 15 g Dimethylanilin gelöst und mit 10 g Phosphoroxychlorid versetzt und 8 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten hatte sich eine zähe, hellgrüne Gallerte gebildet, die mit warmer Natronlauge in einen großen Kolben gespült wurde. Als diese Lösung dann ganz alkalisch gemacht und das Dimethylanilin durch Wasserdampfdestillation entfernt worden war, blieb ein brauner Rückstand zurück, der getrocknet und mit Aether ausgewaschen wurde, wobei er fast weiß wurde. Die Ausbeute des aus Alkohol und Benzol umkristallisierten Produktes, das bei 191° schmolz , betrug 12,5 g = 98% der Theorie.

Dieses und das nach der voranstehenden Methode (siehe S. 23) gewonnene Produkt waren identisch, denn ihr Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

p-Dimethylamino-benzoylchlorid.

Die von Michler in den Berichten[1]) angegebene Darstellungsweise wurde folgendermaßen modifiziert:

Während dieser Autor ein Gemisch von Phosgen und Dimethylanilin im zugeschmolzenen Rohr auf 50° erhitzt und das p-Dimethylamino-benzoylchlorid selbst nicht isoliert, wurden, um das Säurechlorid selbst zu erhalten, 50 g in Eis gekühltes Phosgen zu 250 g Dimethylanilin gegossen und im Freien stehen gelassen. Das Gemisch erstarrte während dieser Zeit zu einem weißen Kristallbrei, verunreinigt durch blauen Farbstoff. Durch Ausschütteln mit kaltem Schwefelkohlenstoff wurde das überschüssige Dimethylanilin beseitigt und aus dem zurückbleibenden zerstoßenen Kristallbrei das Säurechlorid mehrmals mit viel

1) W. Michler, B **9**, 400 (1876).

Schwefelkohlenstoff extrahiert, aus dem es in der Kälte ausfiel. Es wurden so 65 g gewonnen, verunreinigt durch etwas blauen Farbstoff. Für die Darstellung des 4'-Dimethylaminophenyl-4-biphenyl-ketons wurde gleich dieses rohe Produkt verwandt.

p-Biphenylaldehyd.

Bei der Darstellung dieses Produkts wurde die Ausbeute gegenüber der Angabe Gattermanns in den Annalen[1]) dadurch verbessert, daß während 20 Stunden, anstatt 8 Stunden bei Gattermann, etwa 50 l Kohlenoxyd mit dem Biphenyl (120 g) reagieren konnten. Dabei betrug die Ausbeute an Biphenylaldehyd 68 g = 46% der Theorie (bei Gattermann bestenfalls 30%).

Vergleich der Basizität der Perchlorate des Malachitgrüns und Biphenylgrüns.

a) $^1/_{100\,000}$ Mol des Malachitgrünperchlorats = 0,0044 g wurden in einem 500 ccm Meßkolben in 5 ccm Aceton gelöst und dann bis zur Marke mit Wasser verdünnt. Die Farbe der Lösung war blau-grün. 5 ccm dieser Lösung wurden in einem 500 ccm Kolben mit genau 300 ccm Wasser abermals verdünnt. Die Lösung war jetzt nur noch schwach blau-grün gefärbt.

b) $^1/_{100\,000}$ Mol des Biphenylgrünperchlorats = 0,0050 g wurden in einem 500 ccm Meßkolben in 5 ccm Aceton gelöst und dann bis zur Marke mit Wasser verdünnt. Die Lösung war dunkelgrün, hatte sich aber nach dreitägigem Stehen durch Ausscheidung eines weißen Nebels getrübt. 5 ccm der frisch bereiteten, also noch klaren Lösung wurden in einem 500 ccm Kolben mit genau 300 ccm Wasser abermals verdünnt. Die Lösung war im Gegensatz zu der gleich stark verdünnten Lösung des Malachitgrüns nahezu farblos.

Färbeversuche mit Biphenylgrün.

I. Mit dem Chlorid des Biphenylgrüns wurden Stränge aus Seide, Wolle, Baumwolle und Kunstseide angefärbt.

1. 3 Wollstränge (10 g) wurden, nachdem sie in heißem Wasser angefeuchtet und dann ausgewrungen worden waren, in ein Bad von 200 ccm Wasser und 0,2 g Farbstoff gebracht. Die Temperatur des Bades wurde während des Färbeversuches auf 80 bis 90° gehalten und die Stränge wurden häufig im Bad hin- und herbewegt. Nach einer halben Stunde wurden sie mit Leitungswasser gut ausgespült und zum Trocknen aufgehängt. Der Farbstoff war als ein intensives, sattes Grün auf die Faser gezogen.

Ein Strang wurde, um die Echtheit des Farbstoffes gegen Seife zu prüfen, mit einer lauwarmen Seifenbrühe gründlich gewaschen. Dabei trat eine geringe Aufhellung der Farbe ein.

---

[1]) Gattermann, A. **347**, 381 (1906)

Gegen Licht sind die Anfärbungen weniger beständig, denn ein Strang, der während drei Wochen dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde, war durch die zerstörende Wirkung des Lichtes in seiner Farbe ziemlich verschossen.

Beim Betupfen eines angefärbten Stranges mit 25%-igem Ammoniak verschwindet die Farbe.

2. Ebenso wie die Wolle wurden Baumwolle und Seide in Farbstofflösungen, die in bezug auf das anzufärbende Material ebenso konzentriert waren wie das zur Anfärbung der Wolle benutzte Bad, angefärbt. Dabei zeigte sich, daß der verwandte Streifen Rohseide den Farbstoff ebenso gut aufziehen läßt wie Wolle, daß aber die Anfärbung der Baumwolle nur sehr schwach ist.
3. Ferner wurde ein Strang Kunstseide (4 g Acetatseide) in einer Lösung von 0,1 g Farbstoff in 100 ccm Wasser acht Stunden lang kalt geschüttelt. Hierbei ist die Anfärbung von allen Proben am geringsten.

II. Mit der Sulfosäure des Biphenylgrüns wurden ebenfalls Anfärbungen von Wolle versucht. 0,1 g Carbinolbase des Biphenylgrüns wurden in etwas konzentrierter Schwefelsäure gelöst und solange tropfenweise mit rauchender Schwefelsäure versetzt, bis die Farbe der Lösung in ein klares Rotbraun umgeschlagen war. Diese Lösung wurde in 600 ccm Wasser gegossen und aus ihr ein Wollstrang (0,3 g) angefärbt.

In einem zweiten Versuch wurden ebenfalls 0,1 g Carbinolbase des Biphneylgrüns sulfuriert, mit 150 ccm Wasser verdünnt und zur Anfärbung von Wolle benutzt. Die erhaltenen Proben zeigten ein intensives, sattes Grün.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Brandt, Sohn des Postdirektors Franz Brandt und seiner Ehefrau Elisabeth geborene Düsing, wurde am 14. April 1906 in Düsseldorf geboren. Ich bin katholischer Konfession. Die Reifeprüfung legte ich, da meine Eltern von der Besatzungsbehörde aus dem besetzten Gebiet ausgewiesen wurden, vorzeitig am 29. Oktober 1923 am Gymnasium zu Mayen ab. Vom Sommer-Semester 1924 bis zum Winter-Semester 1925/26 studierte ich Chemie in Gießen, im Sommer-Semester 1926 in München, im Winter-Semester 1926/27 und im Sommer-Semester 1927 in Freiburg i. Br. und vom Winter-Semester 1927/28 an in Bonn. Den ersten Teil der chemischen Verbandsprüfung legte ich zu Ende des Winter-Semesters 1925/26 in Gießen ab, den zweiten Teil am Ende des Winter-Semesters 1927/28 in Bonn. Im Sommer-Semester 1928 begann ich meine chemische Doktorarbeit, die ich Weihnachten 1929 beendete. Die mündliche Promotionsprüfung legte ich am 21. Mai 1930 ab.